

معايرات الاحماض والقواعد

Acid -Base titrations

أولاً: معايرة حمض قوي بقاعدة قوية ▶

strong acid titrated with strong base ▶



وهي الصورة المثالية والنموذجية في معايرات التعادل مثل استخدام الاحماض ▶

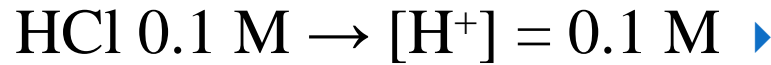
(H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) والقواعد القوية ($Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, KOH ,) و($NaOH$) ولكن للأسف هذا النوع من المعايرات غير شائع كثيراً.

يمتاز هذا النوع من المعايرة بضخامة القفزة الحاصلة حول نقطة التكافؤ وفي ▶
الغالب تتم عملية المعايرة عبر المراحل العامة التالية (قبل نقطة التكافؤ، عند نقطة التكافؤ، بعد نقطة التكافؤ).

▶ مثال:

▶ أشتق منحنى معايرة 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M مع قاعدة NaOH تركيزها 0.1 M في المراحل التالية بعد إضافة 55 ml, 50 ml, 5 ml, 0 ml من القاعدة.

▶ الإضافة صفر: عند 0 ml أي قبل إضافة أي كمية من محلول القاعدة يكون دورق المعايرة يحتوي فقط الحمض القوي وهي بالتالي مرحلة (قبل بدء المعايرة):



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0.1) = 1 \quad \blacktriangleright$$

▶ الإضافة الأولى: بعد إضافة 5 ml من القاعدة يحصل هنا بدء تفاعل التعادل بين الحمض والقاعدة ولكن نحن هنا في مرحل (قبل الوصول لنقطة التكافؤ).

▶ ما يحصل هنا أن تركيز الحمض سوف ينقص عن 0.1 M ولهذا نحتاج أن نحسب الكمية المتبقية من وفق المعادلة التالية:

$$[H^+]_{\text{remain}} = n/V \quad \blacktriangleright$$

تركيز الحمض المتبقي = عدد المولات المتبقية / الحجم الكلي \blacktriangleright

= (عدد المولات الحمض الاصلية - عدد مولات القاعدة المضافة) / الحجم الكلي \blacktriangleright

$$[H^+] = (M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) - (M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) / V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$= (0.1 \times 50) - (0.1 \times 5) / 50 + 5 \quad \blacktriangleright$$

$$= 4.5 \text{ mmol} / 55 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.082 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

ومنه نحسب قيمة pH بعد أن نقص تركيز الحمض من 0.1 M إلى 0.08 M \blacktriangleright

$$\text{pH} = -\log (0.082) = 1.09 \quad \blacktriangleright$$



▶ الإضافة الثانية:

▶ الآن نحن عند مرحلة (نقطة التكافؤ) لأن عدد مولات الحمض الأصلية تساوي تماما عدد مولات القاعدة المضافة:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

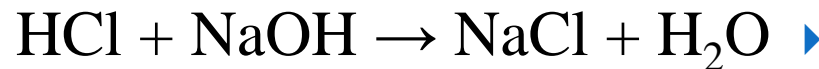
$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$50 \times 0.1 = 50 \times 0.1 \quad \blacktriangleright$$

$$5 \text{ mmol} = 5 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$



▶ وكما سبق ذكره أنه عند نقطة التكافؤ في معايرات الاحماض القوية والقواعد القوية يتكون ملح وماء ويكون الوسط متعادل:



▶ وكما هو معلوم حمضية الوسط المتعادل $\text{pH} = 7.0$

▶ الإضافة الثالثة: وفي هذه المرحلة نكون قد تخطينا نقطة التكافؤ حيث يكون قد تلاشى جميع الحمض والكمية الزائدة من القاعدة بعد نقطة التكافؤ سوف تبقى كما هي وكل ما يحصل لها هو عملية تخفيف لها نتيجة إذابتها في الحجم الكلي.

▶ التركيز الزائد من القاعدة يحسب كالتالي من المعادلة:

▶ التركيز الزائد = عدد المولات الزائدة / الحجم الكلي

$$[\text{OH}^-]_{\text{excess}} = n_{\text{NaOH}} / V_{\text{total}} \quad \blacktriangleright$$

$$= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} / V_{\text{total}} \quad \blacktriangleright$$

$$= 5 \times 0.1 / 105 \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.0048 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبعد معرفة تركيز القاعدة الزائده نحسب pOH

$$\text{pOH} = -\log (0.0048) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = 2.32 \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه اخيرا نحسب الـ pH

$$\text{pH} = 14 - 2.32 = 11.7 \quad \blacktriangleright$$

▶ وهكذا بعد الحصول على هذه القيم المختلفة لـ pH عند احجام متتالية من القاعدة المضافة يمكن رسم منحنى المعايرة.

▶ مثال:

▶ أشتق منحنى معايرة 30 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M مع قاعدة NaOH تركيزها 0.2 M في المراحل التالية بعد إضافة 20 ml, 15 ml, 10 ml من القاعدة.

▶ الإضافة الأولى: بعد بدء عملية المعايرة وفي مرحلة قبل نقطة التكافؤ بالتالي ينقص تركيز الحمض وعلية نحسب تركيز الحمض بالمعادلة:

$$\begin{aligned} [H^+] &= (M_{HCl} \times V_{HCl}) - (M_{NaOH} \times V_{NaOH}) / V_{HCl} + V_{NaOH} \\ &= (0.1 \times 30) - (0.2 \times 10) / 30 + 10 \\ &= 1 \text{ mmol} / 40 \text{ ml} \\ &= 0.025 \text{ M} \end{aligned}$$

▶ ومنه:

$$\text{pH} = -\log (0.025) = 1.6$$

▶ الإضافة الثانية: عملية المعايرة الآن عند نقطة التكافؤ:

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$30 \times 0.1 = 15 \times 0.2 \quad \blacktriangleright$$

$$3\text{mmol} = 3\text{mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وكما سبق ذكره أنه عند نقطة التكافؤ في معايرات الأحماض القوية والقواعد

القوية يتكون ملح وماء ويكون الوسط متعادل: $\text{pH} = 7.0$

▶ الإضافة الثالثة: هي مرحلة ما بعد نقطة التكافؤ ويتم قياس الكمية الزائدة من القاعدة القوية من المعادلة:

$$[\text{OH}^-]_{\text{excess}} = n_{\text{NaOH}} / V_{\text{total}} \quad \blacktriangleright$$

$$= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} / V_{\text{total}} \quad \blacktriangleright$$

$$= 5 \times 0.2 / 50 = 0.02 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبعد معرفة تركيز القاعدة الزائدة نحسب pOH

$$\text{pOH} = -\log (0.02) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = 2.0 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pH} = 14 - 2.0 = 12.0 \quad \blacktriangleright \text{ومنه أخيرا نحسب}$$

▶ تنبيه:

▶ هذا النوع من المسائل متعلق بعملية اشتقاق ورسم منحنى المعايرة والذي يحتاج اضافات متتالية من المحلول الكاشف ووجود عدة نقاط ومراحل في عملية المعايرة.

▶ وعلية إذا وجد سؤال: أحسب قيمة الـ pH بعد إضافة المحلول الكاشف عبر الاحجام التالية 30 ml و 45 ml فهذا يعني أننا في المرحلة الاولى أضفنا 30 ml ثم في المرحلة الثانية أضفنا فقط 15 ml حتى نصل إلى حجم الاضافة الكلي 45 ml وليس معنى ذلك أننا في الاضافة الثانية زدنا 45 ml وبالتالي يكون حجم المحلول الكاشف المضاف 75 ml .

▶ و لا يخفى أن اللبس والخلط في هذا الامر (هل الحجم الكلي 45 ml أو 75 ml) سوف يتسبب في حسابات خاطئة لقيمة الـ pH .

▶ نوع آخر من المسائل:

▶ العديد من المسائل لا يوجد بها اشتقاق أو رسم منحنى المعايرة عند عدة إضافات من المحلول الكاشف وإنما يكون المطلوب حساب الـ pH لمحلول حصل من مزج وخط محلول من القاعدة مع محلول من الحمض.

▶ في هذا النوع من المسائل نحتاج أولاً أن نعرف ونحدد في أي مرحلة من عملية المعايرة قد وصلنا وذلك من خلال حساب عدد المولات للحمض والقاعدة ومقارنتها ببعض ثم استخدام القانون وطريقة الحل الملائمة.

▶ مثال:

▶ أحسب الـ pH لمحلول نتج من إضافة 29 ml من قاعدة KOH تركيزها 0.1 M إلى 25 ml من محلول حمض HNO_3 تركيزه 0.12 M

▶ نحسب اولاً عدد مولات الحمض الموجود في دورق المعايرة

$$n_{\text{HNO}_3} = M \times V = 0.12 \times 25 \quad \blacktriangleright$$
$$= 3 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثم نحسب عدد مولات القاعدة المضافة

$$N_{\text{KOH}} = M \times V = 0.1 \times 29 \quad \blacktriangleright$$
$$= 2.9 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبحكم ان عدد مولات الكاشف المضاف (القاعدة) أقل من عدد مولات الحمض في دورق المعايرة فنحن إذا في مرحلة (قبل نقطة التكافؤ) بالرغم من أن حجم الكاشف المضاف أكبر من حجم المحلول في الدورق مما قد يعطي انطباع خاطئ أننا بعد نقطة التكافؤ.

$$[\text{H}^+]_{\text{excess}} = n / V \quad \blacktriangleright$$
$$= 3 - 2.9 / 25 + 29 \quad \blacktriangleright$$
$$= 0.1 / 54 \quad \blacktriangleright$$
$$= 0.0019 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ وأخيراً

$$\blacktriangleright \text{pH} = -\log (0.0019) = 2.7$$

▶ تلخيص:

- ▶ عدد مولات الكاشف المضاف أقل من عدد مولات المادة في الدورق = قبل نقطة التكافؤ
- ▶ عدد مولات الكاشف المضاف يساوي عدد مولات المادة في الدورق = عند نقطة التكافؤ
- ▶ عدد مولات الكاشف المضاف أعلى من عدد مولات المادة في الدورق = بعد نقطة التكافؤ

▶ ملاحظة هامة:

▶ بعض الأحماض والقواعد تكون ثنائية الحمضية (أو ثنائية القاعدية) وبالتالي تعطي عدد مولات مضاعف فلا بد من اخذ ذلك بعين الاعتبار.

▶ مثال:

▶ أحسب قيمة الـ pH لمحلول نتج من إضافة 20 ml من قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.01 M إلى 30 ml من محلول حمض HCl تركيزه 0.01 M

▶ عدد مولات الحمض في ورق المعايرة:

$$\begin{aligned} N_{\text{HCl}} &= M \times V = 0.01 \times 30 \quad \blacktriangleright \\ &= 0.3 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright \end{aligned}$$

▶ عدد مولات القاعدة المضافة:

$$\begin{aligned} n_{\text{HNO}_3} &= (M \times V) \times 2 = (0.01 \times 20) \times 2 \quad \blacktriangleright \\ &= 0.4 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright \end{aligned}$$

وبما أن عدد مولات القاعدة المضافة أعلى من عدد مولات الحمض في دورق المعايرة إذا نحن تخطينا نقطة التكافؤ:

$$[\text{OH}^-]_{\text{excess}} = 0.4 - 0.3 / 50 \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.002 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = -\log (0.002) = 2.7 \quad \blacktriangleright$$

وأخيرا

$$\text{pH} = 14 - 2.7 = 11.3 \quad \blacktriangleright$$

مثال:

أحسب الـ pH لمحلول حمض H_2SO_4 حجمه 15 ml وتركيزه 0.1 M بعد

إضافة 30 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.1 M

عدد مولات الحمض القوي $(0.1 \times 15) \times 2 = 3 \text{ mmol}$

عدد مولات القاعدة القوية $(0.1 \times 30) = 3 \text{ mmol}$

وبحكم أن عدد مولات الحمض تساوي عدد مولات القاعدة إذا عملية المعايرة في

مرحلة نقطة التكافؤ ويكون $\text{pH} = 7$

▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ (-1) عند معايرة 20 ml من قاعدة NaOH تركزها 0.1 M بواسطة حمض HCl تركيزه 0.1 M ، أحسب قيمة الـ pH عند إضافة 10 ml من الحمض بعد نقطة التكافؤ ؟

▶ (-2) عينة من حمض HCl حجمها 30 ml وتركيزها 0.1 M تم معايرتها بقاعدة NaOH تركيزها 0.1 M ، أحسب الـ pH عندما يكون حجم القاعدة المضاف 90% من الحجم اللازم للوصول لنقطة التكافؤ ؟

▶ (-3) أحسب قيمة الـ pH الناتجة من معايرة 25 ml من قاعدة $Ba(OH)_2$ تركيزها 0.1 M والتي اضيف لها الاحجام التالية 17.5 ml و 25 ml و 31 ml من حمض $HClO_4$ تركيزه 0.2 M ؟

▶ معايرات التعادل والتحليل الكمي

▶ **neutralization titration and quantitative analysis**

▶ الأمر البالغ الأهمية في معايرات الأحماض والقواعد هي توظيفها لحساب تركيز المحلول المجهول وذلك من خلال التحليل الحجمي.

▶ **مثال:**

▶ 40 ml من محلول حمض HCl احتيج لمعايرتها حتى نصل لنقطة التكافؤ أن يتم إضافة 24 ml من قاعدة Ba(OH)_2 تركيزها 0.02 M وعلية احسب التركيز المولاري لحمض الهيدروكلوريك.

▶ عدد مولات الكاشف (القاعدة) المضاف من السحاحة

$$(0.02 \times 24) \times 2 = 0.96 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ واعتماد على مفهوم المعايرة عند نقطة التكافؤ وان عدد مولات الحمض تساوي عدد مولات القاعدة:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{Ba(OH)}_2} \quad \blacktriangleright$$

$$n_{\text{HCl}} = 0.96 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶

▶ ولحساب التركيز نستخدم القانون $M = n / V$

$$M = 0.96 \text{ mmol} / 40 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

$$M = 0.024 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ لاحظ: قسمنا عدد مولات الحمض على حجم الحمض 40 ml وليس الحجم الكلي
64 ml

▶ مثال:

▶ عينة من حمض HNO_3 حجمها 25 ml تم تخفيفها بالماء المقطر إلى حجم 100 ml ثم أخذ من محلول الحمض المخفف 10 ml والتي تم معايرتها بمحلول قاعدة KOH حجمها 17.3 ml وتركيزها 0.15 M مما سبق أحسب التركيز المولاري لعينة حمض النيتريك الاصلية.

▶ الحل:

▶ نحسب أولاً عدد مولات المحلول الكاشف (قاعد KOH)

$$n_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.15 \times 17.3 \quad \blacktriangleright$$

$$= 2.6 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وعلية تكون عدد مولات حمض HNO_3 المخفف هي:

$$n_{\text{HNO}_3} = 2.6 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومن هنا نحسب تركيز الحمض المخفف:

$$M = n/V \quad \blacktriangleright$$

$$= 2.6 / 10 \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.26 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ واخيرا نحسب تركيز حمض النيتريك الاصلي غير المخفف باستخدام قانون التخفيف:

▶ التركيز الأصلي × الحجم المأخوذ = التركيز المخفف × الحجم الكلي

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad \blacktriangleright$$

$$0.26 \times 100 = M_2 \times 25 \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه نجد أن التركيز الاصلي (M_2) يبلغ:

$$M = (0.26 \times 100) / 25 \quad \blacktriangleright$$

$$M = 1.04 \text{ molar} \quad \blacktriangleright$$

▶ تمارين ومسائل إضافية ▶

▶ 1-) أحسب الحجم المطلوب إضافته من حمض H_2SO_4 تركيزه $0.16M$ للوصول إلى نقطة التكافؤ عند معايرته بعينة من $LiOH$ تزن $0.29 g$ ونسبة نقاوتها 90% ومذابة في حجم مقداره $25 ml$ من الماء؟

▶ 2-) احسب التركيز المولاري لعينة من قاعدة $Ba(OH)_2$ حجمها $20 ml$ تم معايرتها بواسطة حمض HNO_3 تركيزه $0.4 M$ وحده المستهلك $11.7 M$ وكذلك أعد حساب تركيز القاعدة القوية لو تم تخفيفها في ورق قياسي حجمه $100 ml$ ؟

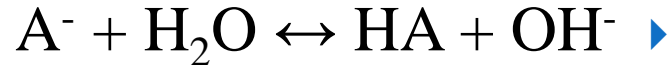
▶ ثانياً: معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية

▶ weak acid titrated with strong base

▶ من الاحماض الضعيفة الشائعة حمض الخل CH_3COOH وحمض الفورميك HCOOH وحمض البنزويك والفينول
▶ والمعادلة العامة لتفاعل معايرات التعادل هي:



▶ وهنا نحصل على نقطة التكافؤ التي تقع في الوسط القاعدي لأن ملح الحمض الضعيف له صفة قاعدية كما سبق ذكره (الأيون A^- هو قاعدة مرافقة):



▶ ولهذا من المتوقع أن تكون القفزة لـ pH عند نقطة التكافؤ في هذا النوع من المعايرات أقل من تلك المسجلة في معايرات الاحماض القوية والقواعد القوية.

▶ مثال: أحسب قيمة الـ pH لمحلول نتج من معايرة حمض الفورميك حجمه 50 ml وتركيزه 0.02 M وثابت تفككه $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$ وذلك بعد إضافة قاعدة NaOH تركيزها 0.2 M وحجمها المضاف 60 ml, 50 ml, 10 ml, 0 ml

▶ المرحلة الأولى قبل إضافة أي كمية من القاعدة القوية وبالتالي دورق المعايرة يحتوي على الحمض الضعيف فقط ونستخدم القانون:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \blacktriangleright \\ &= -\log \sqrt{1.8 \times 10^{-4} \times 0.2} \quad \blacktriangleright \\ &= 2.2 \quad \blacktriangleright \end{aligned}$$

▶ الإضافة الأولى:

▶ هنا نجد أن دورق المعايرة يحتوي على مزيج من حمض ضعيف C_a وملحه C_s وهذا الملح تكون بعد تفاعل القاعدة القوية مع الحمض الضعيف. هذا المزيج من الحمض الضعيف مع ملحه هو المحلول المنظم الذي سبق الحديث عنه والذي قيمته الـ pH له تحسب من معادلة هندرسون:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log C_s / C_a \quad \blacktriangleright$$

▶ لكن أولاً نحتاج أن نحسب تركيز الملح المتكون حيث أن عدد مولات الملح المتكون هي نفسها عدد مولات القاعدة المضافة

$$n_{\text{NaOH}} = M \times V \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.2 \times 10 \quad \blacktriangleright$$

$$= 2 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وهنا نستطيع حساب تركيز الملح المتكون $C_s = n / V$

$$C_s = 2 \text{ mmol} / 50 + 10 \quad \blacktriangleright$$

$$= 0.033 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانياً نحسب تركيز الحمض المتبقي:

▶ = عدد مولات الحمض الاصلية – عدد مولات الملح المتكون / الحجم الكلي

$$C_a = (0.2 \times 50) - (0.2 \times 10) / 60 \quad \blacktriangleright$$

$$C_a = 0.133 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه أخيرا نحسب الـ pH حسب قانون هندرسون:

$$\text{pH} = (-\log 1.8 \times 10^{-4}) + \log 0.033/0.133 \quad \blacktriangleright$$

$$= 3.7 + (-0.602) \quad \blacktriangleright$$

$$= 3.1 \quad \blacktriangleright$$

▶ لاحظ أن المحلول المنظم قاوم نسبيا التغير الحاد في قيمة الـ pH بالرغم من إضافة 10 ml من القاعدة القوية

▶ الإضافة الثانية: هنا سوف نكون وصلنا لمرحلة نقطة التكافؤ لأن عدد مولات الحمض الضعيف تساوي عدد مولات القاعدة القوية المضافة:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCOOH}} \quad \blacktriangleright$$

$$(0.2 \times 50) = (0.2 \times 50) \quad \blacktriangleright$$

$$10 \text{ mmo} = 10 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

▶ وفي ورق المعايرة نجدان كل الحمض الضعيف تحول إلى ملح NaA والذي له صفة قاعدة ويحسب من المعادلة:

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{(K_w/K_a) \cdot C_s} \quad \blacktriangleright$$

▶ ونحتاج هنا أولاً أن نحسب تركيز الملح المتكون:

$$\begin{aligned}C_s &= n / V \quad \blacktriangleright \\ &= (0.2 \times 50) / 100 \quad \blacktriangleright \\ &= 0.1 \text{ M} \quad \blacktriangleright\end{aligned}$$

▶ ومنه:

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14} / 1.8 \times 10^{-4}) \times 0.1} \quad \blacktriangleright \\ &= 5.1 \quad \blacktriangleright\end{aligned}$$

▶ وعلية يكون الـ pH

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 14 - 5.1 \quad \blacktriangleright \\ &= 8.9 \quad \blacktriangleright\end{aligned}$$

▶ الإضافة الثالثة: بعد نقطة التكافؤ ودورق التفاعل له صبغة قاعدية لها مصدرين:
الأول من ملح المحض الضعيف والثاني من الكمية الزائدة (10 ml) من القاعدة القوية المضافة بعد نقطة التكافؤ.

▶ وبحكم أن إسهام قاعدية الحمض الضعيف منخفضة وتسهيل للحسابات نعتبر أن القاعدة القوية هي فقط المسؤولة عن قاعدية المحلول النهائي.

وبحكم أن إسهام قاعدية الحمض الضعيف منخفضة وتسهيل للحسابات نعتبر أن القاعدة القوية هي فقط المسؤولة عن قاعدية المحلول النهائي.

$$[\text{OH}^-] = (0.2 \times 10) / 110$$

$$= 0.02 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log (0.02) = 1.7 \quad \text{ومنّه}$$

$$\text{pH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

لاحظ: بعد اكتمال عدد من المراحل المختلفة يمكن رسم منحنى المعايرة لحمض ضعيف مع قاعدة قوية ونجده يختلف عما سبق (منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية) أن القفزة في قيمة الـ pH هي أضيق مما في السابق. وبحكم أن نقطة التكافؤ تقع في الوسط القاعدي فهذا يمكن فقط استخدام دليل الفينول فتالين ph. بينما لا يصح استخدام دليل الميثيل البرتقالي M.O لأنه يعمل في الوسط الحمضي (يصبح نطاق عمله خارج قفزة الـ pH).

▶ مثال: أحسب الـ pH لمحلول نتج من إضافة 15 ml من قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.1 M إلى 30 ml من حمض البنزويك تركيزه 0.1 M وثابت تفككه $K_a = 6.2 \times 10^{-5}$

▶ نحتاج أن نحسب عدد مولات الحمض والقاعدة لكي يتم تحديد مرحلة المعايرة ومن ثم اختيار المعادلة والقانون المناسب:

▶ عدد مولات القاعدة القوية $(0.1 \times 15) \times 2 = 3 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات حمض البنزويك $(0.1 \times 30) = 3 \text{ mmol}$

▶ وبالتالي عملية المعايرة عند نقطة التكافؤ حيث يتكون ملح حمض ضعيف له صبغة قاعدية ونستخدم القانون:

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{(K_w/K_a) \cdot C_s} \quad \blacktriangleright$$

▶ تركيز الملح المتكون

$$C_s = n / V \quad \blacktriangleright$$

$$= 3 \text{ mmol} / 45 \text{ ml} = 0.07 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14} / 6.2 \times 10^{-5}) \times 0.07} \quad \text{ومنه:} \quad \blacktriangleright$$

$$= 5.5 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pH} = 14 - 5.5 = 8.5 \quad \text{وأخيرا:} \quad \blacktriangleright$$

▶ مثال: أحسب الـ pH لمحلول نتج من مزج 25 ml من حمض الفينول تركيزه 0.05 M (ثابت التفكك له $K_a = 1 \times 10^{-6}$) مع 5 ml من قاعدة KOH تركيزها 0.1 M

▶ عدد مولات الحمض الضعيف $(0.05 \times 25) = 1.25 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات القاعدة القوية $(0.1 \times 5) = 0.5 \text{ mmol}$

▶ وبالتالي عملية المعايرة في مرحلة ما قبل نقطة التكافؤ. وهنا يوجد محلول منظم يتكون من حمض ضعيف مع ملحه ونستخدم معادلة هندرسن التالية:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_s / C_a \quad \blacktriangleright$$

▶ أولا نحسب تركيز الملح المتكون $C_s = 0.5 \text{ mmol} / 30 \text{ ml}$

$$C_s = 0.0167 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثانيا نحسب تركيز الحمض المتبقي $C_a = (1.25 - 0.5) / 30$

$$C_a = 0.025 \quad \blacktriangleright$$

▶ وأخيرا نعوض في معادلة هندرسن:

$$\text{pH} = -\log 1 \times 10^{-6} + \log (0.0167/0.025) \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright \text{pH} = 6 + (-0.175) = 5.82$$

▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ (-1 عينة من الخل التجاري حجمها 50 ml تم تخفيفها في ورق قياسي حجمه 250 ml وعند معايرة 25 ml من محلول الخل المخفف وجد انها تحتاج إلى 17.3 ml من قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.1 M فإذا علمت أن كثافة الخل $d = 1.06 \text{ g/ml}$ وان الوزن الجزيئي للخل 60 g/mol لذا احسب تركيز الخل في العينة التجارية بالوحدات:

▶ (-1 التركيز الولاري (-2 mg/100 ml (-3 ppm (-4 النسبة المئوية % v/v

▶ (-2 احسب قيمة الـ pH للمراحل التالية في معايرة محلول من حمض الفينول ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) حجمه 50 ml وتركيزه 0.25 M بواسطة قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.15 M وأضيف منها 30 ml و 45 ml علما بأن ثابت التفكك للحمض الضعيف $K_a = 1 \times 10^{-10}$

▶ أمثلة تطبيقية لمعايرات التعادل

▶ مثال:

▶ تم تحليل عينة بودرة حمض السليسلك (M.Wt 138 g/mol) التي تستخدم لتصنيع دواء الاسبرين عن طريق معايرتها بقاعدة KOH تركيزها 0.14 M وحجمها 23 ml فإذا علمت أن وزن عينة البودرة المحللة كان 0.46 g فأحسب نسبة نقاوة عينة الحمض الضعيف.

▶ الحل:

▶ بحكم أن حمض salicylic يحتوي على مجموعتين حمضية (مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الفينول) لذا نفترض استخدام دليل مناسب يستشعر نقطة النهاية الأولى فقط بمعنى أن نسبة التفاعل بين الحمض الضعيف والقاعدة القوية

1 : 1

▶ عدد مولات قاعدة (0.14 x 23) = 3.22 mmol KOH

▶ عدد مولات حمض السليسلك 3.22 mmol

▶ من معادلة حساب عدد المولات ($n = W_t / M.W_t$) يمكن حساب الوزن النقي للحمض:

$$W_t = n \times M.W_t \quad \blacktriangleright$$

$$W_t = 3.22 \times 138 \quad \blacktriangleright$$

$$W_t = 444.4 \text{ mg} \quad \blacktriangleright$$

$$W_t = 0.444 \text{ g} \quad \blacktriangleright$$



▶ وأخيرا نحسب نسبة النقاوة:

$$\blacktriangleright \text{نسبة النقاوة} = (\text{وزن المادة النقية} / \text{وزن العينة}) \times 100$$

$$= (0.444 / 0.46) \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright = 96.6 \%$$

▶ مثال:

▶ عينة لحمض لخل الطعام حجمها 50 ml خفت إلى 250 ml في دورق حجمي ثم أخذ من المحلول المخفف 25 ml والتي أحتيج لمعايرتها إلى 34.6 ml من قاعدة NaOH تركزيها 0.1 M أحسب كمية حمض الخل (M.Wt 60 g/mol) الموجودة في العينة بوحدة التركيز (mg/ml).

▶ الحل:

▶ عدد مولات القاعدة القوية $(0.1 \times 34.6) = 3.46 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض الضعيف (في 25 ml) هي نفسها عدد مولات القاعدة القوي أي (3.46 mmol)

▶ عدد مولات الحمض الضعيف الكلية (في 250 ml):

▶ $(3.46 \times 10) = 34.6 \text{ mmol}$

▶ وزن حمض الخل الكلي $34.6 \times 60 = 2076 \text{ mg}$

▶ تركيز الخل في العينة الاصلية (50 ml) بوحدة التركيز المطلوبة:

▶ $2076 / 50 = 41.5 \text{ mg/ml}$

▶ **تكملة للسؤال:**

▶ إذا علمت أن كثافة حمض الخل $d = 1.06 \text{ g/ml}$ فأعد حساب تركيز الخل في العينة السابقة بوحدة النسبة المئوية $\% \text{ V/V}$

▶ نحسب أولاً حجم حمض الخل من استخدام معادلة حاسب الكثافة:

$$d = Wt / V \quad \blacktriangleright$$

$$V \text{ ml} = Wt \text{ (g)} / d \quad \blacktriangleright$$

$$V = 2.076 / 1.06 \quad \blacktriangleright$$

$$V = 1.96 \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبهذا نحسب أخيراً النسبة المئوية الحجمية الحجمية:

$$\% \text{ V/V} = 1.96 / 50 \times 100 \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright = 3.4 \%$$

▶ مثال: عينة من عصير البرتقال بحجمها 50 ml احتيج لتحليلها إلى 17.6 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.04 M ولهذا عبر عن حمضية عينة العصير بحساب عدد ميلجرامات حمض الستريك لكل 100 ml (يعني بوحدة mg/100 ml) علما بأن معادلة تفاعل المعايرة:



▶ وعلما بأن الوزن الجزيئي لحمض الستريك 192 g/mol
▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف (NaOH) $(0.04 \times 17.6) = 0.704 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات حمض الستريك $0.704/3 = 0.235 \text{ mmol}$

▶ وزن حمض الستريك في 50 ml من العصير:

$$Wt = 0.235 \times 192 \quad \blacktriangleright$$

$$= 45.12 \text{ mg} \quad \blacktriangleright$$

▶ إذا كان ذلك هو وزن حمض الستريك في 50 ml فإن وزن هذا حمض الستريك في 100 ml سوف يكون:

$$Wt = 45.12 \times 2 \quad \blacktriangleright$$

$$Wt = 90.24 \text{ mg/100 ml} \quad \blacktriangleright$$

▶ تمارين ومسائل إضافية

- ▶ 1-) عينة من صلصلة الطماطم تزن 100 g تم استخلاص حمض البنزويك منها بطريقة الاستخلاص بالمذيبات، وبعد معايرة هذا الحمض الضعيف بواسطة محلول قياسي لقاعدة NaOH تركيزها 0.05 M وجد أنه عند الوصول لنقطة التكافؤ استهلك 16.7 ml من هذه القاعدة أحسب تركيز حمض البنزويك في العينة بوحدة ppm ؟

▶ ثالثا معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي

▶ weak base titrated with strong acid

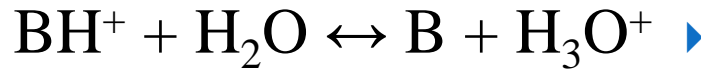
▶ هذا النوع من معايرات التعادل هو الشكل المعكوس لمنحنى معايرة حمض ضعيف بواسطة قاعدة قوية.

▶ القواعد الضعيفة الشائعة الاستخدام مثل النشادر NH_3 والأنلين والبيريدين

▶ يمتاز هذا النوع من المعايرة أن نقطة التكافؤ تقع في الوسط الحمضي نظرا لأن

▶ ملح القاعدة الضعيفة (أي BH^+) قادر على منح واعطاء بروتون H^+

▶ (weak base) $\text{B} + \text{HCl} \leftrightarrow$ (conjugate acid) $\text{BH}^+ + \text{Cl}^-$



▶ تنبيه: على العكس تماما من معايرة حمض ضعيف بواسطة قاعدة قوية نجد في

▶ معايرة القاعد الضعيفة بالحمض القوي أن وسط التفاعل قبل نقطة التكافؤ هو

▶ قاعدي ضعيف (محلول منظم من النوع B/BH^+) وعند نقطة التكافؤ الوسط يكون

▶ حمضي لأنه عبارة عن ملح لقاعدة ضعيفة أما بعد نقطة التكافؤ فالوسط

▶ يصبح حمضي قوي.

▶ مثال:

▶ أحسب الـ pH لمحلول نتج من معايرة 25 ml من قاعدة البيريدين Pyridine تركيزها 0.12 M مع 12 ml و 15 ml من حمض HNO_3 تركيزه 0.2 M علما بأن ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة ($K_b = 5.9 \times 10^{-5}$).

▶ الحل:

▶ الإضافة الأولى:

▶ عدد مولات القاعدة الضعيفة $(0.12 \times 25) = 3 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات حمض النيتريك $(0.2 \times 12) = 2.4 \text{ mmol}$

▶ إذا مرحلة المعايرة قبل نقطة التكافؤ ودورق المعايرة يحتوي على محلول منظم عبارة عن مزيج من قاعدة ضعيفة وملحها والقانون المستخدم:

▶
$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log C_s/C_b$$

▶ لحساب تركيز الملح المتكون $C_s = 2.4/37$

$$C_2 = 0.065 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ لحساب تركيز القاعدة الضعيفة المتبقية $C_b = (3 - 2.4)/37$

$$C_b = 0.016 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه أخيرا

$$\text{pOH} = -\log 5.9 \times 10^{-5} + \log (0.065/0.016) \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = 4.23 + 0.61 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pOH} = 4.84 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pH} = 14 - 4.84 = 9.16 \quad \blacktriangleright$$

▶ الإضافة الثانية:

▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.2 \times 15) = 3 \text{ mmol}$

▶ وبالتالي عدد مولات الحمض المضاف تساوي عدد مولات القاعدة الضعيفة الاصلية وهذا يعني أن عملية المعايرة وصلت إلى نقطة التكافؤ. دورق المعايرة يحتوي الآن على ملح لقاعدة ضعيفة له صبغة حمضية ويحسب بالقانون التالي:

$$\blacktriangleright \text{pH} = -\log \sqrt{K_w/K_b} \times C_s$$

▶ ولحساب تركيز الملح المتكون عند نقطة التكافؤ $C_s = 3/40$

$$C_s = 0.075 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ واخيرا نعوض في المعادلة:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{(1 \times 10^{-14}/5.9 \times 10^{-5}) \times 0.075} \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pH} = 5.45 \quad \blacktriangleright$$

▶ **مثال:**

▶ أحسب الـ pH بعد إضافة 30 ml من حمض H_2SO_4 تركيزه 0.2 M إلى 40

ml من قاعدة methylamine (CH_3NH_2) الضعيفة التي تركيزها 0.25 M

و ثابت تفككها $K_b = 4.8 \times 10^{-4}$

▶ **الحل:**

▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.2 \times 30) \times 2 = 12 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات القاعدة الضعيفة $(0.25 \times 40) = 10 \text{ mmol}$

▶ وبالتالي نحن في مرحلة المعايرة فيما بعد نقطة التكافؤ ودورق المعايرة اصبح حمضي.

وبحكم أن مساهمة ملح القاعدة الضعيفة $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ في حمضية وسط التفاعل محدودة ولهاذ تسهила للحسابات نفترض فقط وجود الحمض القوي.

عدد مولات الحمض القوي الزائدة $12 - 10 = 2 \text{ mmol}$

تركيز الحمض القوي بعد نقطة التكافؤ:

$$[\text{H}^+] = 2 \text{ mmol} / 70 \text{ ml}$$

$$[\text{H}^+] = 0.029 \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log (0.029)$$

$$\text{pH} = 1.46$$

وأخيرا



▶ أمثلة تطبيقية

▶ مثال:

▶ بحكم أن سبب قرحة المعدة هي وجود الحمض القوي HCl فهذا أغلب أدوية قرحة المعدة هي عبارة عن قواعد ضعيفة. وعليه تم تحليل بوردة أحد أدوية القرحة antiulcer والتي تستخدم لتصنيع كبسولات هذا الدواء. إذا علمت أن وزن البودرة المحللة كان 7.9 g وأنها أذيت في 30 ml من الماء المقطر ثم أخذ منها 5 ml والتي احتيج إلى معايرتها إلى 15 ml من حمض النيتريك تركيزه 0.4 M وبمعرفة أن الوزن الجزيئي لهذا الدواء 215 g/mol ونسبة التفاعل 1:1 فاحسب نسبة نقاوة دواء القرحة.

▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف (HNO₃) $(0.4 \times 15) = 6 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض القوي الكلية $6 \times (30/5) = 36 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الدواء (القاعدة الضعيفة) 36 mmol

▶ وزن الدواء النقي $\text{Wt.} = 36 \times 215 = 7740 \text{ mg}$

▶ نسبة النقاوة $\text{W/W}\% = (7.74/7.9) \times 100$

$= 97 \%$ ▶

▶ مثال: أحسب قيمة ثابت التفكك K_b لقاعدة البيريدين وكذلك الـ pK_b إذا علمت أن 25 ml من محلول هذه القاعدة الضعيفة يحتاج لمعايرته إلى 20 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M لنصل إلى نقطة التكافؤ والتي تكون عندها حمضية محلول
دورق المعايرة $pH = 3.3$

▶ الحل:

▶ بحكم أن عملية المعايرة عن نقطة التكافؤ لمعايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي ونعم تكون ملح القاعدة الضعيفة ذو الصبغة الحمضية والقانون المستخدم:

$$pH = -\log \sqrt{K_w/K_b} \times C_s \quad \blacktriangleright$$

▶ تركيز ملح القاعدة الضعيفة $C_2 = (0.1 \times 20) \text{ mmol} / (20 + 25) \text{ ml}$

$$C_2 = 0.044 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ وبالتعويض الآن بالحدود المعروفة في القانون السابق:

$$3.3 = -\log \sqrt{1 \times 10^{-14}/K_b} \times 0.044 \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه بعد إكمال الحل الرياضي نجد أن:

$$K_b = 1.59 \times 10^{-9} \quad \blacktriangleright$$

▶ واخيرا $pK_b = -\log (1.59 \times 10^{-9}) = 8.79$

▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ (-1) احسب الرقم الهيدروجيني (pH) لمحلول نتج من معايرة 28 ml من قاعدة الميثيل أمين CH_3NH_2 تركيزها 0.04 M وذلك بعد إضافة 12 ml ثم 22 ml من حمض HNO_3 تركيزه 0.06 M علما بأن قيمة ثابت التفكك $K_b = 4.4 \times 10^{-4}$ ؟

▶ (-2) احسب الـ pH لمحلول قاعدة Aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ الضعيفة حجمه 20 ml و تركيزه 0.2 M ؟ و إذا أضيف إلى هذا المحلول 15 ml من حمض H_2SO_4 تركيزه 0.1 M ، كم تصبح قيمة الـ pH للمحلول الناتج علما بأن $K_b = 4 \times 10^{-10}$ ؟

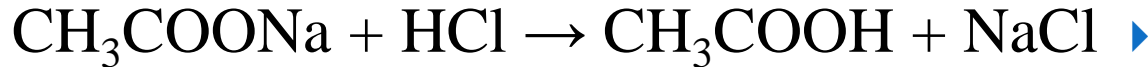
▶ رابعا معايرة حمض ضعيف بواسطة قاعدة ضعيفة

▶ وهذه صورة غير مثالية ولا ينصح باستخدامها على الاطلاق في معايرات التعادل بسبب أن الكشف عن نقطة التعادل يكون غير دقيق لأن القفزة في قيمة الـ pH تكون ضعيفة ومحدودة على العكس مما لو استخدم حمض قوي أو قاعدة قوية في عملية المعايرة

▶ خامسا معايرة ملح حمض ضعيف بواسطة حمض قوي

▶ **salt of weak acid titrated with strong acid**

▶ سبق وأن ذكرنا أن ملح الحمض الضعيف مثل خلات الصوديوم CH_3COONa له صفة قاعدية ضعيفة لأنه قاعدة مرافقة (قاعدة مقترنة) ولهذا يمكن معايرته بواسطة حمض قوي:



▶ وبحكم تكون ملح حمض قوي بدل من ملح الحمض الضعيف لهذا تم صياغة القاعدة المشهورة (الحمض القوي يطرد الحمض الضعيف من أملاحه)

▶ وبنفس الطريقة السابقة ومن معرفة طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل والمعادلات والقوانين الأساسية للأحماض والقواعد يمكن تتبع مراحل عملية المعايرة بين ملح الحمض الضعيف بواسطة الحمض القوي.

▶ مثال:

▶ أحسب قيمة الـ pH لمحلول من خلات الصوديوم حجمها 20 ml وتركيزها 0.4 M وذلك بعد إضافة 8 ml و 10 ml من حمض HNO_3 تركيزه 0.8 M علماً بأن ثابت تفكك حمض الخل $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

▶ بعد الإضافة الأولى:

▶ عدد مولات خلات الصوديوم $(0.4 \times 20) = 8 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.8 \times 8) = 6.4 \text{ mmol}$

▶ إذا نحن في مرحلة ما قبل نقطة التكافؤ ودورق المعايرة يحتوي على مزيج من ملح الحمض الضعيف الأصلي والمختلط مع حمض الخل المتكون. وهذا المزيج من الحمض الضعيف وملحه هو محلول منظم ونستخدم القانون التالي:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_s/C_a \quad \blacktriangleright$$

▶ نحسب أولا تركيز الملح المتبقي

$$C_s = (8 - 6.4) \text{ mmol} / (20 + 8) \text{ ml} \quad \blacktriangleright$$

$$C_s = 0.057 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ثم نحسب تركيز حمض الخل المتكون $C_a = 6.4/28$

$$C_a = 0.23 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ واخيرا نعوض في المعادلة: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_s/C_a$

$$\text{pH} = -\log (1.8 \times 10^{-5}) + \log 0.057/0.23 \quad \blacktriangleright$$

$$\text{pH} = 4.13 \quad \blacktriangleright$$

▶ بعد الاضافة الثانية:

▶ عدد مولات الحمض القوي المضاف $(0.8 \times 10) = 8 \text{ mmol}$

▶ وبحكم أن عدد مولات الحمض المضاف الان تساوي عدد مولات ملح القاعدة

الضعيفة لهذا نحن الان عند نقطة التكافؤ وتم تحويل كامل خلاص الصوديوم إلى

حمض الخل والقانون المستخدم لحساب الـ pH للحمض الضعيف:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{K_a \times C_a} \quad \blacktriangleright$$

▶ تركيز الحمض الضعيف المتكون $C_a = 8 \text{ mmol} / (10 + 20) \text{ ml}$

$$C_a = 0.27 \text{ M} \quad \blacktriangleright$$

▶ ومنه أخيرا:

$$\text{pH} = -\log \sqrt{(1.8 \times 10^{-5}) \times 0.27} \quad \blacktriangleright$$

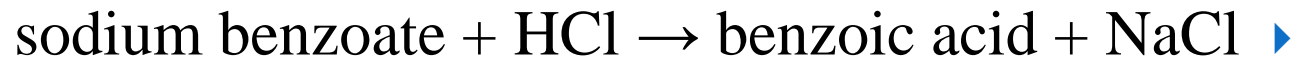
$$\text{pH} = 2.66 \quad \blacktriangleright$$

▶ **مثال تطبيقي:**

▶ من المعلوم أن ملح بنزوات الصوديوم يستخدم كمادة حافظة في العديد من الصناعات الغذائية. إذا علمت أنه عند استخلاص كمية من بنزوات الصوديوم من أحد المشروبات الغازية ومن ثم أذيت في 15 ml من الماء فإننا احتجنا إلى 12 ml من حمض HCL تركيزه 0.01 M حتى نصل إلى نقطة النهاية. مما سبق احسب تركيز هذه المادة الحافظة في العينة المحللة بوحدة ppm علما بأن الوزن الجزيئي لملاح بنزوات الصوديوم 144 g/mol

▶ **الحل:**

▶ هذه عملية معايرة ملح حمض ضعيف بواسطة حمض قوي:



▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.01 \times 12) = 0.12 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ملح بنزوات الصوديوم 0.12 mmol

▶ تركيز الملح (المادة الحافظة) $C_s = 0.12 \text{ mmol} / 15 \text{ ml}$

▶ $C_s = 0.008 \text{ M}$

▶ العلاقة بين التركيز المولاري و ppm

▶ $\text{ppm} = M \times M. \text{Wt.} \times 1000$

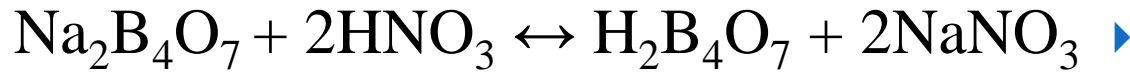
▶ $\text{ppm} = 0.008 \times 144 \times 1000$

▶ $\text{ppm} = 1152$

▶ مثال تطبيقي:

▶ مادة sodium tetraborate تضاف إلى الصابون كمادة كيميائية تساعد على لزوجة الصابون ولهذا عند تحليل عينة من مسحوق التنظيف تزن 3.5 g اذبيت ثم خففت بالماء. المحلول الذي يحتوي sodium tetraborate وهي ملح لحمض ضعيف تم معايرته بمحلول HNO₃ حجمه 34.8 ml وتركيزه 0.1 M أحسب النسبة المئوية لـ Na₂B₄O₇ في العينة علما بأن الوزن الجزيئي لرباعي بورات الصوديوم هو 157 g/mol

▶ تفاعل المعايرة:



▶ عدد مولات الحمض القوي $(0.1 \times 34.8) = 3.48 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ملح الحمض الضعيف $3.48/2 = 1.74 \text{ mmol}$

▶ وزن الملح $1.74 \times 157 = 273.2 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية $\text{W/W \%} = 0.273/3.5 \times 100$

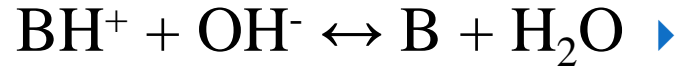
▶ $\text{W/W \%} = 7.8 \%$

سادسا معايرة ملح قاعدة ضعيفة بواسطة قاعدة قوية ▶

salt of weak base titrated with strong base ▶

وهي الصورة المعكوسة لمعايرة ملح حمض ضعيف بواسطة حمض قوي ▶

وبحکم أن ملح القاعدة الضعيفة له صبغة حمضية (BH⁺) لذا هو قابل للتفاعل مع القاعدة القوية وينتج من هذا التفاعل إعادة إنتاج القاعدة الضعيفة:



▶ مثال:

▶ أحسب الـ pH لملول نتج من إضافة 20 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.2 M إلى 10 ml من محلول كلوريد الأمونيا تركيزه 0.4 M علما بأن $pK_b = 4.76$ لقاعدة NH_3

▶ الحل:

▶ عدد مولات ملح كلوريد الأمونيا $(0.4 \times 10) = 4 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات القاعدة القوية $(0.2 \times 20) = 4 \text{ mmol}$

▶ إذا نحن عند نقطة التكافؤ وكل ملح القاعدة الضعيفة تحول إلى القاعدة الضعيفة NH_3 وبالتالي نستخدم القانون:

$$pOH = -\log \sqrt{C_b \times K_b} \quad \blacktriangleright$$

▶ لحساب تركيز القاعدة الضعيفة الناتجة $C_b = 4 \text{ mmol} / (20 + 10) \text{ ml}$

$$\blacktriangleright C_b = 0.133 \text{ M}$$

▶ أما لحساب ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة K_b فيمكن من خلال المعلومة المعطاة عن pK_b

$$pK_b = -\log K_b = 4.76 \quad \blacktriangleright$$

$$K_b = 1.74 \times 10^{-5} \quad \text{ومن هنا نجد أن} \quad \blacktriangleright$$

▶ وأخيرا نعوض بالمعطيات في المعادلة $pOH = -\log \sqrt{C_b \times K_b}$

$$pOH = -\log \sqrt{0.133 \times (1.74 \times 10^{-5})} \quad \blacktriangleright$$

$$pOH = 2.82 \quad \blacktriangleright$$

$$pH = 14 - 2.82 \quad \blacktriangleright$$

$$pH = 11.18 \quad \blacktriangleright$$



▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة لملاح كلوريد الأنلين تزن 2 g أذيبت في 20 ml واحتيج لمعايرتها إلى 23 ml من قاعدة Ca(OH)_2 تركيزها 0.15 M أحسب النسبة المئوية لهذا الملاح في العينة المحللة إذا علمت أن الوزن الجزيئي للملاح 128 g/mol

▶ عدد مولات الكاشف $\text{Ca(OH)}_2(0.15 \times 23) \times 2 = 6.9 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ملح كلوريد الأنلين 6.9 mmol

▶ وزن الملاح للقاعدة الضعيفة $\text{Wt.} = 6.9 \times 128 = 883 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية للملاح $\text{W/W \%} = (0.883/2) \times 100$

▶ $\text{W/W \%} = 44.2\%$

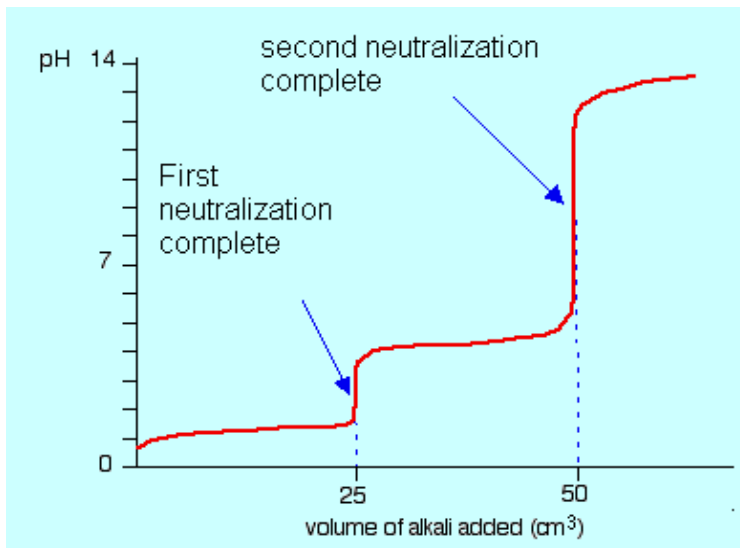
▶ تمارين ومسائل إضافية

▶ (-1) أحسب قيمة الـ pH لمحلول من بنزوات الصوديوم حجمه 20 ml وتركيزه 0.25 M وذلك بعد إضافة 50 ml و 60 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M علما بأن ثابت التفكك لحمض البنزويك $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ ؟

▶ (-2) محلول لملاح كلوريد الانيلين $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ حجمه 12 ml وتركيزه 0.08 M ، أحسب قيمة الرقم الهيدروجيني pH عند إجراء 80% من عملية معايرة هذا المحلول بمحلول قاعد KOH تركيزها 0.06 M علما بأن ثابت التفكك لقاعدة الانيلين $K_b = 4 \times 10^{-10}$ ؟

- ▶ معايرة مزيج من الأحماض / أو مزيج من القواعد
- ▶ في كثير من التجارب الفعلية والعينات الحقيقية يكون وسط المعايرة أكثر تعقيدا من حالة وجود حمض قوي أو حمض ضعيف فقط فمثلا وسط المعايرة قد يحتوي على مزيج من الأحماض القوية والضعيفة أو وجود حمض متعدد المجاميع الحمضية والتي تتفكك على مراحل متوالية.
- ▶ يمكن التمييز بين حالتين أساسيتين:
- ▶ (الحالة الأولى)
- ▶ إذا كانت الأحماض مختلفة القوة كما هو الحال في وجود مزيج من حمض قوي (HCl) مع حمض ضعيف (CH_3COOH)
- ▶ ونظرا لوجود وفرة من H^+ من التفكك التام للحمض القوي تكون مساهمة الحمض الضيف محدودة لأنه لا يتأين (حسب مبدأ قاعدة لو شاتيليه فإن الاتزان الكيميائي ينزاح نحو اليسار). بمعنى أن مساهمة حمض الخل في إعطاء الحمضية منخفضة جدا ويمكن إهمالها.

- ▶ وبناءً عليه عند معايرة مزيج من الحمضين بواسطة قاعدة قوية يكون المصدر الوحيد لـ H^+ في المراحل الأولية للمعايرة هو حمض HCl فقط حتى ينتهي تماماً وهنا نحصل على نقطة التكافؤ الأولى.
- ▶ وبعد هذه المرحلة لن يكون وسط التفاعل قاعدي ولكن وسط حمضي ضعيف ناتج من تفكك حمض الخل الذي لم يتم بعد معايرته وتستمر عملية المعايرة حتى نصل إلى نقطة التكافؤ الثانية.



▶ العكس تماما يحصل عند معايرة مزيج من قاعدة قوية وقاعدة ضعيفة بواسطة حمض قوي حيث مرة أخرى نحصل على نقطتي تكافؤ وليس نقطة تكافؤ واحدة فقط.

▶ حتى يحصل هذا الأمر لا بد ان يكون فرق الحمضية بين الحمضين القوي والضعيف عالي وتكون النسبة بين ثابتي التفكك لا تقل عن عشرة الاف.

▶ $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$

$K_{b1}/K_{b2} \geq 10^4$

▶ **مثال:** مزيج من حمض HNO_3 وحمض الفورميك HCCOH حجمه 30 ml تم معايرته بمحلول قياسي من قاعدة KOH تركيزه 0.2 M إذا كانت نقطة التكافؤ الأولى (باستخدام دليل M.O.) تحدث بعد إضافة 28 ml من القاعدة ونقطة التكافؤ الثانية (باستخدام دليل ph.ph.) تحدث بعد إضافة 14 ml من القاعدة القوية فأحسب التركيز المولاري للأحماض في الخليط.

▶ **الحل:**

▶ الإضافة الأولى (تفاعل KOH مع HNO_3) باستخدام دليل M.O.

▶ عدد مولات الكاشف $0.2 \times 28 = 5.6 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات حمض HNO_3 5.6 mmol

▶ تركيز الحمض القوي $5.6 \text{ mmol} / 30 \text{ ml} = 0.19 \text{ M}$

▶ الإضافة الثانية (تفاعل KOH مع HCOOH) باستخدام دليل ph.ph.

▶ عدد مولات القاعدة $0.2 \times 14 = 2.8 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات حمض الفورميك 2.8 mmol

▶ تركيز الحمض الضيف $2.8 \text{ mmol} / 30 \text{ ml} = 0.09 \text{ M}$

▶ (الحالة الثانية)

▶ إذا لم يوجد اختلاف في قوة الحمضية

▶ بمعنى أن النسبة بين قوة الحمضين أو القاعدتين اقل من عشرة الاف:

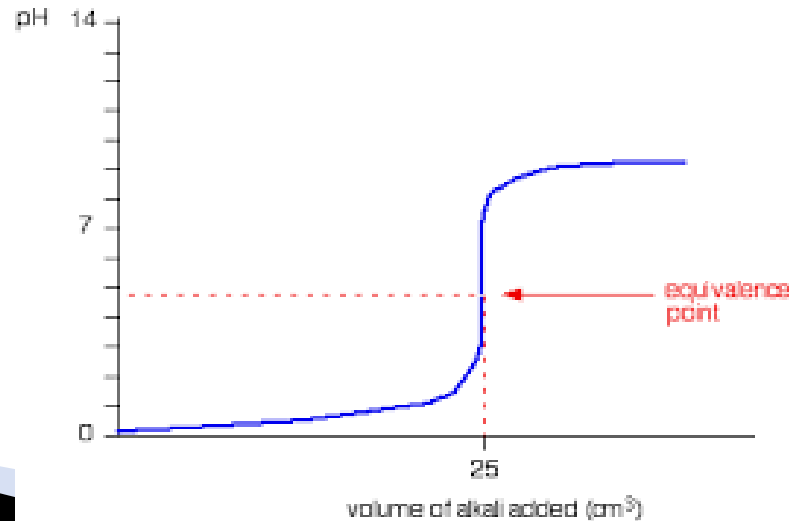
$$K_{a1}/K_{a2} < 10^4 \quad K_{b1}/K_{b2} < 10^4 \quad \text{▶}$$

▶ فهذا يعني أنه يوجد إما مزيج من حمضين قويين مثل HCl و HNO_3 أو مزيج

من حمضين ضعيفين مثل HCOOH و CH_3COOH وبالتالي نحصل على

نقطة تكافؤ واحدة ويعاملان كأنهما حمض واحد والمحلول الكاشف القاعدي لا

يقدر أن يفرق بينهما.



▶ أمثلة تطبيقية على معايرة مزيج من الأحماض أو القواعد

▶ مثال:

▶ عينة من خميرة العجين baking powder تزن 0.27 g وهي مكونة من خليط من القواعد الضعيفة NaHCO_3 و Na_2CO_3 وبعد إذابة العينة ومعايرتها بحمض HCl تركيزه 0.1 M وجد أنه يلزم إضافة 15.7 ml من هذا الحمض حتى نصل إلى نقطة التكافؤ الأولى والتي يكشف عنها بدليل (ph.ph). ثم يحتاج إلى إضافة 28.1 ml أخرى من الحمض القوي حتى نصل إلى نقطة التكافؤ الثانية (يكشف عنها بدليل (M.O. مما سبق أحسب النسبة المئوية لكاربونات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم في العينة المحللة.

▶ الحل:

▶ الإضافة الأولى: عند نقطة التكافؤ الوسط ما زال قاعدي عند نقطة التكافؤ بدليل

استخدام كاشف ph.ph. والتفاعل يكون بين $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$

▶ عدد مولات الكاشف (HCl) $0.1 \times 15.7 = 1.57 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات قاعدة Na_2CO_3 1.57 mmol

$$1.57 \times 106 = 166.4 \text{ mg} \quad \text{وزن } \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \blacktriangleright$$

النسبة المئوية لـ Na_2CO_3 \blacktriangleright

$$0.166 / 0.27 \times 100 = 61.64 \% \quad \blacktriangleright$$

الاضافة الثانية: عند نقطة التكافؤ الوسط أصبح حمض بدليل استخدام دليل M.O. \blacktriangleright

التفاعل يكون بين $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl}$ \blacktriangleright

$$0.1 \times 28.1 = 2.81 \text{ mmol} \quad \text{عدد مولات HCl} \quad \blacktriangleright$$

لكن لا ننسى أن 1.57 mmol من NaHCO_3 نتجت من التفاعل الأول (تحويل \blacktriangleright

كربونات الصوديوم إلى بيكربونات)

وعليه يكون عدد مولات البيكربونات الأصلية في العينة الفعلية: \blacktriangleright

$$2.81 - 1.57 = 1.24 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

$$1.24 \times 83 = 103 \text{ mg} \quad \text{وأخيرا وزن البيكربونات} \quad \blacktriangleright$$

$$0.103 / 0.27 \times 100 \quad \% \text{NaHCO}_3 \quad \text{النسبة المئوية} \quad \blacktriangleright$$

$$\blacktriangleright = 38.1\%$$

▶ تمرين إضافي:

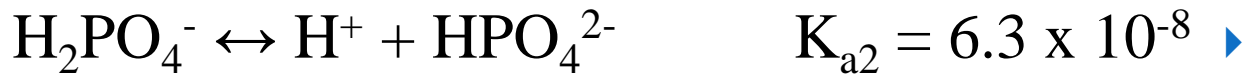
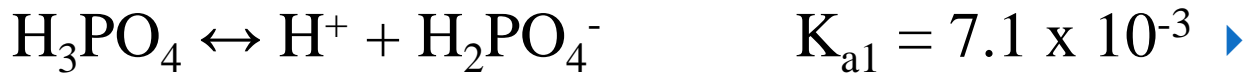
▶ محلول لـ NaOH يحتوي على شوائب قليلة من بيكربونات الصوديوم نتيجة لتلوث المحلول بغاز CO₂ الجوي (CO₂ + 2OH⁻ → HCO₃⁻ + H₂O) فإذا وجدان 25 ml من محلول NaOH تحتاج إلى 26.5 ml من محلول حمض HCl لنصل إلى نقطة التكافؤ الأولى (باستخدام دليل ph.ph) ثم بعد ذلك نحتاج إلى إضافة 0.9 ml من الحمض نفسه لنصل إلى نقطة التكافؤ الثانية (باستخدام دليل M.R) فأحسب التركيز المولاري لكل من NaOH و NaHCO₃ ؟



▶ معايرة الأحماض متعددة المجاميع الحمضية polyfunctional acids

▶ إذا أذيب حمض قوي متعدد المجاميع الحمضية فإنه يتأين بشكل كامل ليعطي H^+ مثل حمض H_2SO_4 .

▶ لكن إذا أذيب حمض ضعيف (مثل أغلب الأحماض العضوية الطبيعية) متعدد المجاميع العضوية فإنه يتأين بشكل متدرج وفق عدة مراحل لكل مرحلة منها ثابت إتران خاص بها كما هو الحال مع تأين حمض الفسفوريك:



▶ لاحظ عند معايرة هذا الحمض الضعيف مع قاعدة قوية توجد نقطتي تكافؤ بمعنى أنه يكون لدينا خليط من أكثر من حمض مثلا حمض H_3PO_4 وحمض $H_2PO_4^-$ (البيفوسفات).

▶ في حين أن المرحلة الثالثة الأخيرة فلا يمكن ملاحظتها لأن قيمة K_{a3} قريبة من قيمة ثابت تفكك الماء K_w .

▶ وما يؤكد أنه في المرحلة الأولى تكون لدينا مزيج لأحماض مختلفة الحمضية:

$$\blacktriangleright K_{a1} / K_{a2} = 7.1 \times 10^{-3} / 6.3 \times 10^{-8} = 1.1 \times 10^5$$

تنبیه

العديد من الاحماض العضوية الضعيفة كثيرا ما تكون متعددة المجاميع العضوية
فمثلا حمض الستريك Citric acid (المسؤول عن حمضية الليمون والبرتقال
والحمضيات اجمالا) يتفكك ويتأين على مراحل متعددة:

المرحلة الأولى ($pK_{a1} = 3.1$) $K_{a1} = 7.5 \times 10^{-4}$ ويكشف عنها بدليل M.O

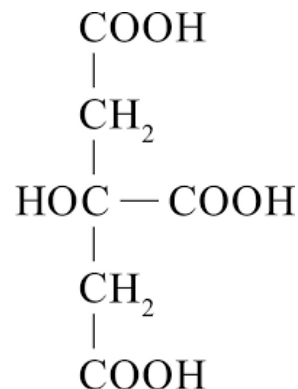
المرحلة الأخيرة ($pK_{a3} = 6.4$) $K_{a3} = 3.9 \times 10^{-8}$ ويكشف عنها بدليل

litmus

وعالية عند معايرة محلول حمض الستريك بواسطة قاعدة NaOH يمكن أن تكون

نسبة التفاعل (1:1) إذا استخدمنا دليل M.O للكشف عن نقطة التفاعل أو تكون

نسبة التفاعل (1:3) إذا استخدمنا دليل تباع الشمس litmus أو دليل ph.ph



▶ مثال:

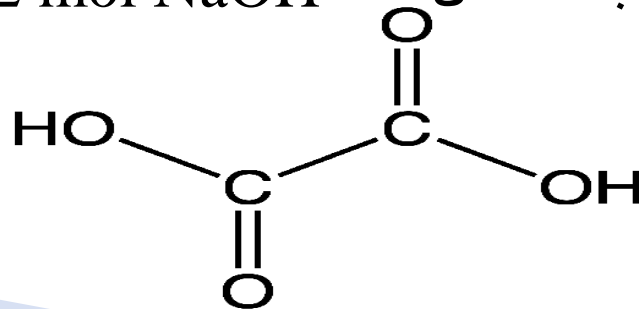
▶ عينة عضوية تحتوي على حمض Oxalic (ملح أو كسلات الصوديوم يسبب مشكلة تكون حصوات الكلى) اذبيت في حجم قدرة 25 ml واحتيج لمعايرتها إلى 13 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.25 M ولهذا أحسب تركيز هذا الحمض العضوي بوحدة g/L

▶ الحل:

▶ إذا علمت أنه تم استخدام دليل ph.ph للكشف عن نقطة التكافؤ فهذا يعني أنه تم اكتمال تفاعل المعايرة حتى المرحلة الثانية. بمعنى أن حمض الأوكسليك وهو حمض ضعيف ويحتوي على مجموعتين كربوكسيل-COOH- يتأين بشكل متدرج على مرحلتين. وفي حال استخدم دليل ph.ph فهذا يعني تفاعل كلا من مجموعتي -COOH حسب التفاعل التالي:



▶ نسبة التفاعل 1mol Oxalic acid : 2 mol NaOH



عدد مولات الكاشف (NaOH) $0.25 \times 13 = 3.25 \text{ mmol}$ ▶

عدد مولات حمض الأوكسليك $3.25 / 2 = 1.625 \text{ mmol}$ ▶

تركيز حمض الأوكسليك $1.625 / 25 = 0.065 \text{ M}$ ▶

وأخيرا ▶

$\text{g/L} = \text{M} \times \text{M Wt.}$ ▶

▶ $= 0.065 \times 90 = 5.85 \text{ g/L}$

▶ معايرة القواعد متعددة المجاميع القاعدية polyfunctional bases

▶ لاحظ أغلب القواعد متعددة المجاميع القاعدية مثل Ca(OH)_2 و Ba(OH)_2 هي قواعد قوية بينما القواعد الضعيفة العضوية أغلبها أحادية القاعدة مثل الأمونيا والبريدين والأنيلين. ولهذا يمكن استخدام (القواعد المرافقة) أو المقترنة للأحماض الضعيفة متعددة المجاميع الحمضية لتكون مثال للقواعد متعددة المجاميع القاعدية (بمعنى ملح الحمض الضعيف متعدد المجاميع الحمضية).

▶ القواعد المرافقة متعددة المجاميع القاعدية نجدها تتأين عبر عدة مراحل متدرجة كما هو الحال مع كربونات الصوديوم (ملح لحمض ضعيف):

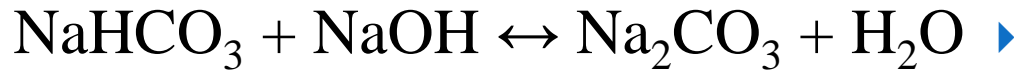
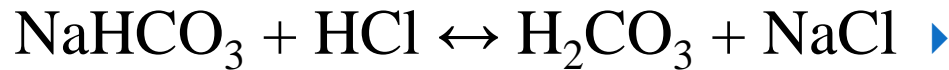


▶ وبما أن القيمة K_{b1}/K_{b2} تساوي تقريبا 1×10^4 فلهذا توجد نقطتي تكافؤ (الأولى في الوسط القاعدي والثاني في الوسط الحمضي) عند معايرة هذه القاعدة بحمض

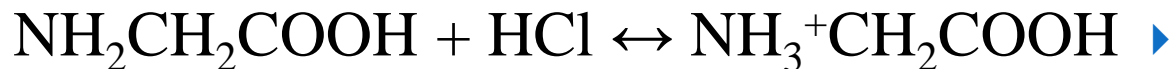
HCl

▶ معايرة المواد المترددة Amphiprotic

▶ تجدر الإشارة إلى أن بعض أملاح الأحماض الضعيفة مثل بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 و بيكربونات الصوديوم NaH_2PO_4 تدعى بالمواد المترددة وهي تلك المركبات الكيميائية التي تملك خواص الأحماض وخواص القواعد في نفس الوقت ولهذا تسلك سلوك الحمض أو سلوك القاعدة حسب الوسط الموجودة فيه. علما بأن جزء الماء H_2O يمتلك هذه الميزة أيضا (H-OH).



▶ ومن ذلك أيضا الأحماض الأمينية ذات الأهمية البيولوجية القسوى مثل glycine تعتبر مواد مترددة:



المعايرة الخلفية back titration

- ▶ الصورة النموذجية للمعايرات المتعادلة أن تكون عملية المعايرة بين حمض قوي وقاعدة قوية والسبب في ذلك يرجع لأن الكشف عن نقطة النهاية بالأدلة البصرية يكون واضح كما إن التفاعل الكيميائي يكون سريع .
- ▶ لكن في بعض الحالات لا يمكن استخدام المعايرة المباشرة حيث قد لا يوجد دليل مناسب مثلا أو لتكون رواسب أو غير ذلك من المشاكل في عملية المعايرة وعند ذلك يتم اللجوء إلى طريقة المعايرة الخلفية (**الطريقة البديلة**).
- ▶ فكرة المعايرة الخلفية قائمة على زيادة كمية قليلة (معلومة التركيز والمقدار) من الحمض بعد الوصول إلى ما يعتقد أنه نقطة النهاية.
- ▶ بعد ذلك يتم تقدير هذه الكمية الزائدة والتي لم تتفاعل (بسبب تلاشي كل القاعدة التي من المفترض تتفاعل معها) حيث يتم معايرتها بواسطة قاعدة قوية وبهذا تكون الصورة الظاهرية في المعايرة الخلفية أنها بين حمض قوي وقاعدة قوية وهي الصورة المثالية.

▶ **مثال:** كمية من كربونات الصوديوم حجمها 10 ml تم معايرتها بواسطة حمض HCl تركيزه 0.1 M في وجود دليل ph.ph. وبعد الوصول لنقطة النهاية تم إضافة كمية قليلة من الحمض ليصبح الحجم الكلي 12.5 ml وهذه الكمية الزائدة من الحمض تم تقديرها عن طريق معايرتها بمحلول قياسي من قاعدة NaOH تركيزها 0.05 M وحجمها 3 ml مما سبق أحسب التركيز الأصلي لكربونات الصوديوم.

▶ **الحل:**

▶ عدد مولات HCl الكلية $0.1 \times 12.5 = 1.25 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض الزائدة = عدد مولات القاعدة القوية

▶ عدد مولات NaOH $0.05 \times 3 = 0.15 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكربونات الأصلية = عدد مولات HCl المتفاعلة أصلاً

▶ عدد مولات $\text{Na}_2\text{CO}_3 = (\text{عدد مولات الحمض} - \text{عدد مولات القاعدة})$

▶ $1.25 - 0.15 = 1.1 \text{ mmol}$

▶ تركيز كربونات الصوديوم $1.1 / 10 = 0.11 \text{ M}$

▶ تمرين إضافي

▶ محلول مائي حجمه 50 ml يحتوي على كمية ذائبة من حمض الفينول C_5H_5OH تم تقديرها باستخدام طريقة المعايرة الخلفية. حيث تم إضافة 15 ml من قاعدة $Ba(OH)_2$ تركيزها 0.25 M والكمية الزائدة من هذه القاعدة القوية تم معايرتها عن طريق استخدام 11.7 ml من حمض HNO_3 تركيزه 0.1M مما سبق أحسب تركيز الفينول في المحلول المائي بوحدة المولارية وبوحدة ppm ؟

▶ تطبيقات معايرات التعادل application of acid-base titrations

- ▶ تستخدم معايرات التعادل بشكل واسع جدا لتقدير العديد من المركبات الطبيعية أو الصناعية ذات الصفة الحمضية أو القاعدية أو املاحها.
- ▶ في حين ان بعض المركبات الاخرى المتعادلة neutral من ناحية الحمضية يمكن تحويلها convert ومعالجتها لتصبح أحد مشتقات derivative الأحماض أو القواعد باستخدام طرق وتفاعلات كيميائية متنوعة كما سنذكره لاحقا بمشيئة الله.
- ▶ لكن قبل ذلك يحسن أن نأخذ نبذه عن طرق تحضير المحاليل القياسية للأحماض والقواعد.

▶ تحضير المحاليل القياسية للأحماض

- ▶ كما ذكرنا سابقا يجب أن تكون الكواشف أو المحاليل القياسية حمض قوي (أو قاعدة قوية) مثل HCl أو H_2SO_4 أو $HClO_3$ لكن لخواصها المؤكسدة القوية غير ثابتة تعتبر هذه الاحماض ليست مواد قياسية أولية.
- ▶ لذا بعد تحضير محاليلها عن طريق التخفيف من محلول مركز من الحاويات الزجاجية ينبغي إجراء عملية تقييس أو تعيير standardization عن طريق معايرتها ومفاعلتها مع محلول قياسي لقاعدة مناسبة.

▶ أغلب الأحماض يتم معايرتها بمحلول قياسي من كربونات الصوديوم وهي مادة قياسية أولية رخيصة الثمن وسهل الحصول عليها:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ with ph.ph. indicator ▶

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$ with M.O indicator ▶

▶ وبالجملة يفضل استخدام دليل M.O لأن التغيير عند نقطة التكافؤ في الـ pH أكبر ما يمكن وأكثر حدة كما إن تغير اللون مع دليل ph.ph. يكون متدرج والتفاعل لم يكتمل. بالإضافة لذلك وبحكم أن حجم الكاشف المستخدم مع دليل M.O يكون ضعف حجم الكاشف مع دليل ph.ph. مما يقلل نسبة الخطأ الناتج من قياس الحجم المستخدم.

▶ ومن أمثلة المواد القياسية الأولية الأخرى:

▶ قاعدة رباعي بورات الصوديوم (البوراكس)

▶ أو مادة $\text{Tris}(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$

▶ تحضير المحاليل القياسية للقواعد

▶ حيث العينات الصلبة للقواعد القوية مثل NaOH أو KOH ليست مواد قياسية أولية لأنها تمتص الرطوبة وبالتالي وزنها غير ثابت وكذلك المحاليل القياسية لهذه القواعد غير ثابتة بسبب امتصاصها لغاز CO₂ وبالتالي تتكون البيكربونات كشوائب.

▶ لهذا لا بد من عملية تقييس وتعيير محاليلها باستخدام أحماض قياسية أولية المتوفرة تجارياً ورخيصة الثمن وذات الوزن الجزيئي العالي نسبياً والتي هي في أغلبها أحماض عضوية ضعيفة مثل:

▶ فتالات البوتاسيوم أحادية الهيدروجين KHP

▶ أو حمض الأوكساليك أو حمض البنزويك أو حمض السلفاميك

▶ أو أيودات البوتاسيوم الهيدروجينية KH(IO₃)₂

▶ مثال:

▶ عينة من الحمض القياسي الأولي KHP تزن 2 g أذيتت وخففت في دورق حجمي سعته 250 ml ثم اخذ منها 20 ml وتم مفاعلته بمحلول من NaOH حجمه 32.2 ml لذا أحسب التركيز المولاري لقاعدة NaOH التي تم معايرتها.

▶ الحل:

▶ حساب تركيز KHP (2 / 204) / 0.25 = 0.04 M

▶ عدد مولات KHP في 20 ml 0.04 x 20 = 0.8 mmol

▶ عدد مولات NaOH 0.8 mmol

▶ تركيز القاعدة القوية 0.8 / 32.2 = 0.025 M

- ▶ استخدام معايير التعادل في تحليل المواد غير العضوية
- ▶ تستخدم هذه الطريقة التحليلية لتقدير عدد كبير من المركبات غير العضوية التي لها خواص حمضية أو قاعدية أو أملاحها وكذلك بعض المركبات الأخرى التي يمكن تحويلها عبر اجراء معالجة كيميائية ملائمة.
- ▶ (-1) تقدير النترات NO_3^- والنترينات NO_2^- وبالرغم من أن لها خواص قاعدية ضعيفة إلا ان الطريقة الافضل في تقديرها تتم عبر تحويلها إلى النشادر NH_3 وذلك باختزالها عند طريق استخدام سبيكة من Cu و Al .
- ▶ (-2) أملاح الأمونيا NH_4^+ يمكن معايرتها عبر تفاعلها أولاً مع قاعدة قوية تحولها إلى NH_3 والتي تقطر وتعاير حسب طريقة كاليدال التي سوف تشر لاحقاً.
- ▶ (-3) تقدير حمضية الماء acidity وهي مقياس لمدى قدرة الماء على معادلة القاعدة. مثلا المطر الحامضي الناتج من ذوبان غاز CO_2 القادم من المداخن والسيارات ليكون حمض H_2CO_3 الضعيف.
- ▶ كما يمكن تقدير الاحماض القوية مثل HCl و H_2SO_4 في مياه مخلفات المصانع ومياه مجاري المناجم.

▶ 4-) تقدير الاملاح الكلية: وهنا يتم تقدير الملح من خلال تحويله أولاً إلى كمية مكافئة من الحمض أو القاعدة عبر تمرير الماء الملحي من خلال مبادل كاتيوني في صورة حمضية وبالتالي ينتج أيون H^+ بدلا من الكاتيونات الموجبة الموجودة في الملح (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

▶ أو باستخدام المبادل الانبويني يمكن تحويل الانيونات السالبة في الملح (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}) إلى أنيون OH^- ومن ثم يمكن تقدير هذه الايونات (H^+ , OH^-) بواسطة معايرات التعادل الملائمة.

▶ مثال: استخدم مبادل كاتيوني في صورته الحمضية لتقدير الاملاح الكلية لعينة من مياه الشرب، فإذا مررت 15 ml من عينة المياه عبر عامود المبادل الكاتيوني ثم عوירת بقاعدة NaOH حجمها 12 ml وتركيزها 0.05 M فأحسب التركيز الكلي للأملاح

▶ الحل:

▶ عدد مولات NaOH $0.05 \times 12 = 0.6 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الاملاح المحولة إلى H^+ 0.6 mmol

▶ تركيز الاملاح الكلية $0.6 / 15 = 0.04 \text{ M}$

- ▶ **تقدير المركبات العضوية باستخدام معايير التعادل**
- ▶ إلى حد ما زال استخدام طرق المعايير الحجمية يشكل دور مستمر في تقدير العديد من المركبات العضوية إما عبر الطريقة المباشرة من خلال توظيف الخواص الحمضية أو القاعدية للمجاميع العضوية الفعالية.
- ▶ أو من خلال الطرق غير المباشرة عبر ما يسمى التحليل العنصري وذلك للعينات الصيدلانية والطبية والزراعية والصناعية والبيئية.

- ▶ **التقدير عبر المجاميع الفعالة functional groups**
- ▶ العديد من المجاميع العضوية الفعالة المنتشرة في المركبات العضوية الطبيعية أو الاصطناعية تمتاز بان لها خواص حمضية او قاعدية ولهذا يمكن تقديرها وتحليلها عبر استخدام معايير التعادل.

- ▶ **1-** مجموعة الكربوكسيل COOH - ومجموعة السلفونيك SO_3H -
- ▶ هي من أكثر المجاميع الفعالة العضوية المسؤولة عن إعطاء الصبغة الحمضية للمركبات العضوية.
- ▶ ينبغي التنبيه أن المركبات الكربوكسيلية (مثل حمض السيتريك) بالرغم من حمضيتها الضعيفة المقبولة إلا أنها تعاني من مشكلة ذوبانيتها الضعيفة في المحاليل المائية
- ▶ ولهذا يمكن إذابتها أولاً في الايثانول ثم معايرتها أو استخدام الطريقة البديلة بإذابتها أولاً في وسط قاعدي ثم تقديرها بواسطة المعايرة الخلفية.
- ▶ في المقابل معايرة الاحماض السلفونية أكثر سهولة لأن حمضيتها أعلى وذوبانيتها أفضل بكثير في الاوساط المائية.

▶ (-2) مجموعة الأمين -NH_2

▶ ومن امثلتها الأيثيل أمين $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ نجد هنا أن الامينات الالفاتية ذات السلسلة المفتوحة لها صفة قاعدية ضعيفة مقبولة لذا يمكن معايرتها بسهولة بواسطة حمض قوي.

▶ وفي المقابل نجد الأمينات الحلقية (العطرية) له صفة قاعدية ضعيفة جدا كما هو الحال مع الانلين ومشتقاتها فمثلا قيمة ثابت التفكك لها منخفض جدا $K_b \approx 10^{-10}$ ولهذا يتم معايرة هذه الأمينات العطرية في أوساط غير مائية مثل حمض الخل الامائي مما يساعد في زيادة قاعديتها.

▶ (-3) مجموعة الهيدروكسيل -OH

▶ الموجودة في الايثانول وحمض الفينول لها صبغة حمضية ضعيفة ولهذا يتم استخدام طرق المعايرة غير المباشرة Indirect titrations وذلك عن طريق تحويل الكحول إلى إستر ester عن طريق مفاعله مع حمض الخل الامائي:

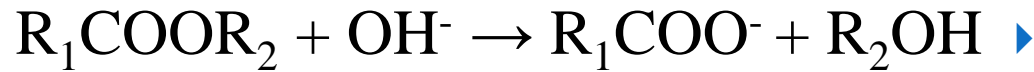


▶ وحمض الخل الناتج يعاير بواسطة قاعدة قوية مثل KOH حيث أن كمية حمض الخل الناتج تكافؤ كمية الكحول قيد التحليل.

▶ (-4) مجموعة الإستر R_1COOR_2

▶ وهنا المركبات العضوية التي تحتوي على هذه المجموعة الفعالة يتم تقديرها بطريقة معاكسة للتفاعل السابق (المتعلق بتقدير الكحولات).

▶ في هذه الحالة يتم تقدير المركب الإستري عن طريق كسر مجموعة الأستر بواسطة قاعدة قوية حيث ينتج كما هو متوقع حمض كربوكسيلي وكحول:



▶ وأخيرا تتم المعايرة بطريقة المعايرة الخلفية لتقدير القاعدة التي تفاعلت بالضبط مع المركب الأستري.

▶ (-5) مجموعة الكربونيل $C=O$

▶ العديد من مركبات الألدهيدات والكي-tonات يمكن تقديرها عن طريق مفاعلها مع كاشف hydroxylamine.hydrochloride وفق التفاعل التالي:



▶ ونتيجة لتكون مركب Oxime تتحرر كمية من حمض HCl والتي يمكن معايرتها بواسطة قاعدية قوية مناسبة.

▶ مثال:

▶ نقاوة أحد المركبات الكيتونية methylethyl ketone قدرت كالتالي: تم أخذ 3 ml من العينة والتي أذيبت في 50 ml ثم عویرت بزيادة من كاشف NH₂OH.HCl وكمية HCl المحررة عویرت بواسطة قاعدة NaOH تركيزها 1.0 M وحجمها 32.7 ml و عليه أحسب النسبة المئوية لنقاوة مركب الكيتون المحضر مختبريا علما بأن كثافة المركب 0.81 g/ml ووزنه الجزيئي 72 g/mol

▶ الحل:

▶ عدد مولات القاعدة $1.0 \times 32.7 = 32.7 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الحمض = عدد مولات المركب الكيتوني = 32.7 mmol

▶ وزن المركب الكيتوين $32.7 \times 72 = 2354 \text{ mg}$

▶ = 2.35 g

▶ حجم الكيتون النقي $V = wt / d$

▶ = 2.35 / 0.81 = 2.91 ml

▶ نسبة النقاوة $2.91 / 3 \times 100 = 96.9 \%$

- ▶ تقدير المركبات العضوية عن طريق التحليل العنصري **elemental analysis**
- ▶ يمكن تقدير وتحليل العديد من المركبات العضوية والبيولوجية باستخدام معايير التعادل بطريقة غير مباشرة عن طريق تحويل واشتقاق العديد من العناصر غير المعدنية (مثل الكربون والنيتروجين والكبريت) لتعطي قواعد أو أحماض غير عضوية يمكن معايرتها بمعايير التعادل.
- ▶ وفي هذه الحالة نجري أولاً خطوات المعالجة الأولية pretreatment ليتم تحويل **convert** العنصر إلى الأحماض أو القواعد والمركبات التالية:

F	P	Cl, Br	N	S	C
SiF ₄	H ₃ PO ₄	HCl, HBr	NH ₃	SO ₂	CO ₂

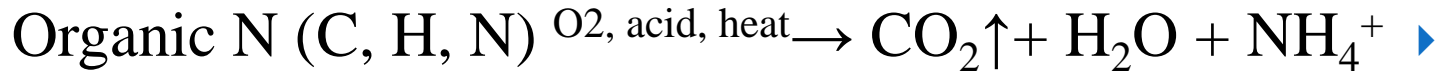
▶ أ- تقدير المركبات العضوية النيتروجينية (طريقة كاليدال Kjeldahl)

▶ عنصر النيتروجين يوجد في العديد من المواد الهامة جدا صناعيا وطبيا وزراعيًا وبيئيا مثل البروتينات والادوية والاسمدة والاصباغ والمخدرات والمتفجرات.

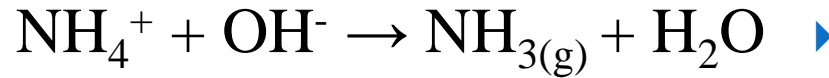
▶ لذلك تعتبر طريقة كاليدال التحليلية على درجة عالية من الاهمية ولا زالت حتى الان تستخدم عبر تحويلها إلى طريقة تحليل آلية متقدمة automation حيث أنها تعتبر الطريقة المثالية لتحليل وتقدير نسبة البروتين في الحبوب واللحوم ومشتقات الالبان.

▶ تقوم هذه الطريقة عبر خطوتين اساسيتين يتم في الاولى تحرير عنصر النيتروجين ثم تحويله إلى مركب الأمونيا.

▶ في الخطوة الاولى يتم تفكيك العينة عن طريق استخدام حمض الكبريتيك المركز والمسخن وهنا يتم تحرير عنصر النيتروجين وأكسدة عنصر الكربون (إلى غاز CO₂) وعنصر الهيدروجين (بخار H₂O) وكذلك أكسدة عنصر النيتروجين إلى مركبات NO₂ و NO₃.



▶ بعد ذلك تضاف عوامل حفازة catalyst (سبيكة من Cu و Al) لاختزال أكساييد النيتروجين إلى NH_4^+ والتي بدورها تحور إلى قاعدة النشادر NH_3 عن طريق اضافة قاعدة NaOH (القاعدة القوية تطرد القاعدة الضعيفة من أملاحها).



▶ يتم انتاج النشادر على هيئة غاز والتي عند تقطيرها وتجميعها في ورق خاص يسمى ورق كاليدال يحتوي على كمية زائدة ومعلومة التركيز من حمض

HCl

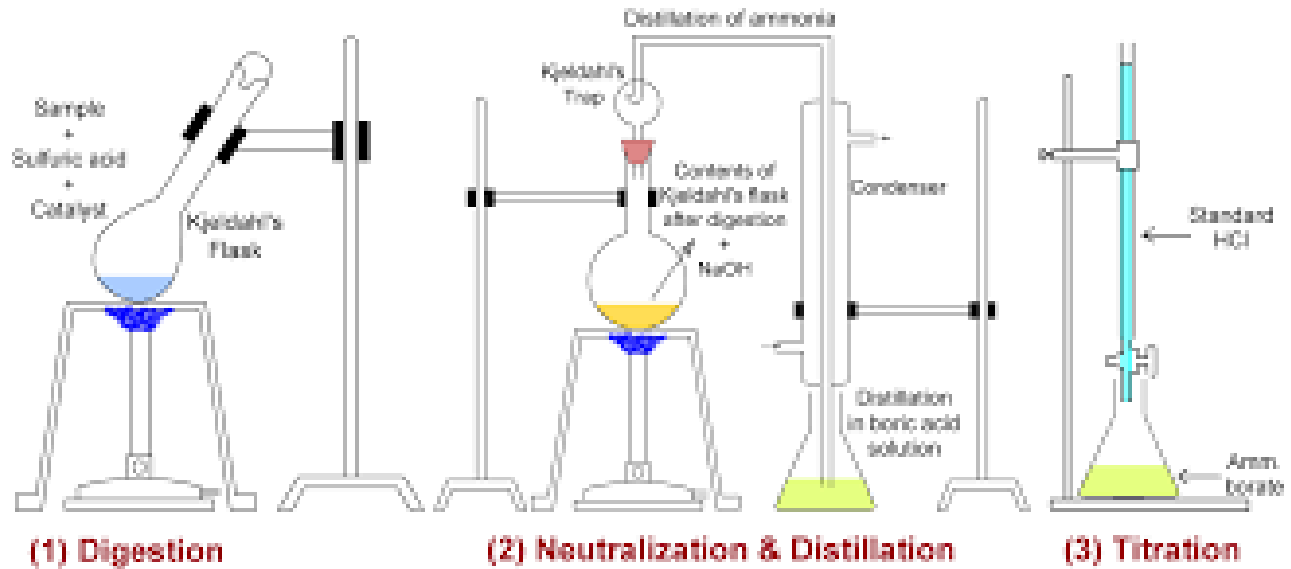
▶ ويتم تقدير كمية الأمونيا (التي تكافؤ كمية المركب النيتروجيني المحلل) عن طريق إجراء المعايرة الخلفية بواسطة محلول قاعدة قوية في وجود دليل مناسب.

▶ **تنبيه:** إذا كان المطلوب مثلا تقدير البروتينات فإن نسبتها ثابتة تقريبا في كل طائفة من المواد الغذائية المحللة ولهذا نضرب وزن N في الخطوة الاخيرة بالمعامل factor التالي:

▶ اللحوم (6.25) مشتقات الالبان (6.38) الحبوب (5.7)

▶ وهذا يعني مثلا أن كل 6.25 جرام من البروتين تعطي جرام واحد من النيتروجين.

▶ تلخيص طريقة كاليدال



▶ مثال:

▶ عينة من الحبوب تزن 0.76 g حلت بواسطة طريقة كاليدال لإيجاد نسبة البروتين فيها. بعد هضم العينة، الأمونيا المقطرة جمعت في 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M وبمعايرة الجزء الزائد من الحمض بواسطة المعايرة الخلفية احتيج إلى 2.44 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.15 M وعليه أحسب نسبة البروتين في العينة.

▶ الحل:

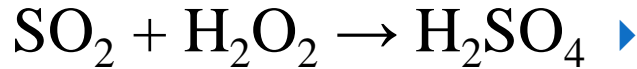
- | | |
|---|----------------------------|
| $0.1 \times 50 = 5 \text{ mmol}$ | ▶ عدد مولات الحمض الكلية |
| $0.15 \times 2.44 = 0.366 \text{ mmol}$ | ▶ عدد مولات القاعدة القوية |
| $5 - 0.366 = 4.63 \text{ mmol}$ | ▶ عدد مولات الأمونيا (N) |
| $4.63 \times 14 = 64.9 \text{ mg}$ | ▶ وزن النيتروجين |
| $64.9 \times 5.7 = 369.8 \text{ mg}$ | ▶ وزن البروتين في الحبوب |
| $0.369 / 0.76 \times 100 = 48.7 \%$ | ▶ نسبة البروتين في الحبوب |

▶ تمرين إضافي:

- ▶ عينة من الجبنة تزن 0.98 g حلت بواسطة طريقة كاليدال لإيجاد نسبة البروتين فيها. بعد هضم العينة، تم تقطير الأمونيا وتجميعها في ورق كاليدال يحتوي 50 ml من حمض HCl تركيزه 0.1 M وبمعايرة الجزء الزائد من الحمض بواسطة المعايرة الخلفية احتيج إلى 22.8 ml من قاعدة NaOH تركيزها 0.12 M لذا حدد نسبة البروتين في عينة الجبنة المحللة.

▶ (ب-) تقدير المركبات العضوية الكبريتية

▶ يمكن تقدير المركبات الكيميائية المحتوية على عنصر الكبريت عن طريق حرق العينة بتقنية الحرق الجاف (بدل الحرق الرطب كما في طريقة كاليدال) في تيار من غاز O_2 ومن ثم غاز ثاني اكسيد الكبريت الناتج من عملية الحرق يتم تجميعه بالتقطير في محلول مخفف من فوق أكسيد الهيدروجين وفق المعادلات التالية:



▶ ومن ثم كمية حمض الكبريتيك المتكونة تقدر بواسطة معايرتها بقاعدة قوية حيث تكون كمية H_2SO_4 مكافئة كميًا لكمية المركب العضوي الكبريتي.

▶ مثال: نسبة نقاوة أحد المضادات الحيوية وهو أحد أدوية السلفا
(sulfonamides) $C_6H_4N_2O_2S$ قدرت عن طريق تحويل عنصر الكبريت إلى
غاز SO_2 باستخدام الحرق الجاف. وعند معايرة حمض H_2SO_4 الناتج بقاعدة
 $NaOH$ تركيزها $0.125 M$ وجد أن تستهلك حجم مقداره $48 ml$ من القاعدة لذا
أحسب نسبة نقاوة الدواء إذا كان وزن العينة المحللة $0.51 g$

▶ الحل:

▶ عدد مولات القاعدة $0.125 \times 48 = 6 \text{ mmol}$

▶ وحيث أن $1 \text{ mol } H_2SO_4 = 2 \text{ mol } NaOH$

▶ عدد مولات حمض الكبريتيك $6 / 2 = 3 \text{ mmol}$

▶ وبحكم أن عدد مولات الحمض = عدد مولات المركب الكبريتي

▶ عدد مولات الدواء 3 mmol

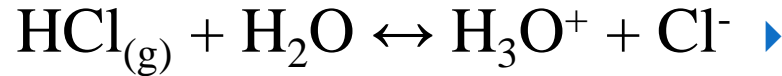
▶ وزن الدواء $3 \times 168 = 504 \text{ mg}$

▶ نسبة نقاوة الدواء $0.504 / 0.510 \times 100$

▶ = 99 %

▶ (ج-) تقدير المركبات العضوية الهالوجينية

▶ بعد تفكيك المركب العضوية وتحويل العنصر الهالوجيني (مثل عنصر الكلور) ينتج مركب HCl على هيئة أبخرة تجمع في محلول مائي:



▶ وبالتالي يتم معايرة المحلول المائي الحمض بواسطة محلول كاشف لقاعدة قوية.

▶ (د-) تقدير المركبات العضوية الفسفورية

▶ بعد تفكيك المركب الكيميائي يمكن بنفس الطريقة السابقة تحويل عنصر الفسفور P إلى مركب حمض H_3PO_4 والمحلول المائي لهذا الحمض الضعيف يعاير بواسطة قاعدة قوية.